Ueber die

Einwirkung des Chlors

auf die beiden Methylnaphtaline.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

der

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Otto Scherler

aus Berlin.

Rostock.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1891.

Referent: **Prof. Dr. Michaelis.**

Seinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0169

Das nächst höhere Homologe des Naphtalins, das Methylnaphtalin, existirt der Theorie nach in zwei Isomeren. Beide sind schon bekannt.

Zuerst ist das α-Methylnaphtalin von Fittig und Remsen[1] synthetisch vermittelst Halogenentziehung durch Natrium aus α-Bromnaphtalin und Jodmethyl dargestellt worden. Später erhielt es Boessneck[2] ebenfalls auf synthetischem Wege durch Destillation der α-Naphtylessigsäure mit Kalk. Auch Ciamician[3] fand es in den Producten, welche er bei der Destillation des Colophoniums und der Abietinsäure über Zinkstaub bekam; und schliesslich gelang es Reingruber[4], dasselbe im Steinkohlentheer nachzuweisen.

Erst in neuerer Zeit ist auch das β-Methylnaphtalin von Fittig[5] synthetisch dargestellt worden, und zwar durch Destillation der Methylnaphtole über Zinkstaub.

Nach den vorliegenden Angaben ist das α-Methylnaphtalin ein fast farbloses Oel, welches bei $240^0 - 242^0$ siedet, während das β-Methylnaphtalin bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, aus Alkohol in Blättchen krystallisirt, welche bei 38^0 schmelzen und ebenfalls bei $240^0 - 242^0$

[1] Ann. Chem. 155. S. 112.
[2] Ber. 26. S. 1546.
[3] Ber. 11. S. 272.
[4] Ann. Chem. 211. S. 367.
[5] Ber. 20. S. 3183.

sieden. Es löst sich in jedem Verhältniss in dem α-Methylnaphtalin auf und ist sehr schwer wieder vollständig daraus zu entfernen.

Die genannten Forscher haben aber nur geringe Mengen der Methylnaphtaline in Händen gehabt und deshalb auch keine genauer charakterisirten Derivate derselben dargestellt.

Nachdem aber Schulze[1] der Nachweis gelungen war, dass beide Methylnaphtaline in den Producten des Steinkohlentheers enthalten seien, und dass man sie daraus in verhältnissmässig grossen Mengen gewinnen könne, war die Möglichkeit gegeben, sich mit denselben eingehender zu beschäftigen.

Und so ist auch Schultze der erste, dem wir eine Methode der Trennung und eine Anzahl von Derivaten, besonders Nitro-, Chlor- und Bromverbindungen der Methylnaphtaline zu verdanken haben.

Nach seiner Angabe[2] nitrirt sich das β-Methylnaphtalin schon äusserst leicht mit einer verdünnten Salpetersäure vom spec. Gew. 1,36.

Die Mononitroverbindung, welche dabei erhalten wird, ist fest und krystallisirt aus Alkohol in feinen, stark lichtbrechenden, fast farblosen Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 81° zeigen.

Ebenso hat er auch das α-Methylnaphtalin nitrirt, ohne indess genauere Angaben zu machen. Er erwähnt nur kurz, dass das erhaltene Product ein Oel darstellt, welches bei gewöhnlichem Druck unter Zersetzung siedet, bei 40 mm Druck aber unzersetzt als ein röthlich gelbes Oel übergeht.

Ferner hat Schulze das Brom bei gewöhnlicher Temperatur auf beide Methylnaphtaline unter gleichen Bedingungen in folgender Weise einwirken lassen.

---

[1] Ber. 17. S. 842.
[2] Ber. 17. S. 844.

Molekulare Mengen des Methylnaphtalins und des Broms werden in Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösungen mit einander gemischt und so lange dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, bis die Flüssigkeit hell geworden ist. Durch einen starken Luftstrom wird aus dem schliesslich bis auf 100° erwärmten Reactionsgemisch der Schwefelkohlenstoff und die gebildete Bromwasserstoffsäure entfernt. Es hinterbleibt ein Oel, welches mit Pikrinsäure eine Doppelverbindung eingeht. Durch Umkrystallisiren und Zerlegen derselben mit Ammoniak erhält man ein Oel, welches unter vermindertem Druck destillirt werden kann.

In dem einen Fall gewinnt man ein Brom-β-Methylnaphtalin, welches bei gewöhnlichem Druck unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure bei 296°, und im anderen Falle ein Brom-α-Methylnaphtalin, welches ebenso bei 298° siedet. Beides sind farblose Flüssigkeiten; das Pikrat des ersteren krystallisirt aus Alkohol in kanariengelben Nadeln, vom Schmelzpunkt 113°, das des zweiten in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 105°.

Schliesslich hat Schulze auch noch durch Einwirkung von Chlor und Brom auf β-Methylnaphtalin in der Siedehitze das β-Naphtylmethylchlorid resp. -bromid nach folgendem Verfahren gewonnen.

Durch β-Methylnaphtalin, welches in einem Oelbade auf 240°—250° erhitzt ist, wird die berechnete Menge Chlor oder Brom, letzteres im Kohlensäurestrom, hindurchgeleitet. Das Reactionsgemisch ist dickölig und dunkel gefärbt. Dasselbe wird im Vacuum der Destillation unterworfen. Es geht zunächst unveränderter Kohlenwasserstoff über, dann folgt die Halogenverbindung, welche schon in der Vorlage zum grössten Theil erstarrt. Dieselbe wird ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt.

Das β-Naphthylmethylchlorid bildet weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 47° und siedet unter 20 mm Druck bei 168°.

Das β-Naphthylmethylbromid krystallisirt ebenfalls in

Blättchen vom Schmelzpunkt 56° und siedet bei 213° unter 100 mm Druck.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck spalten beide Halogenwasserstoff ab. Mit Pikrinsäure geben sie keine Verbindungen.

Im technologischen Institut der Universitat Berlin wurden unter Leitung des Herrn Prof. Wichelhaus die Methylnaphtaline, welche nach den Schulze'schen Angaben gewonnen und getrennt worden waren, ebenfalls als Ausgangsmaterial für verschiedene Arbeiten benutzt.

Unter anderem vollzog Herr Dr. Schneider eine Nitrirung des α-Methylnaphtalins, erhielt dabei aber zwei Mononitroverbindungen, von denen die eine ein Oel, die andere fest war. Letztere stimmte nicht nur in ihrem Schmelzpunkt (81°), sondern auch in allen ihren anderen Eigenschaften mit der von Schulze aus dem β-Methylnaphtalin dargestellten Nitroverbindung überein.

Hieraus konnte der Schluss gezogen werden, dass die Trennung der Kohlenwasserstoffe nach dem Verfahren von Schulze nicht ausreichend sei, und dass das so gewonnene α-Methylnaphtalin noch bedeutende Mengen des β-Methylnaphtalins gelöst enthält.

In Folge dessen ist von Herrn Prof. Wichelhaus ein neues Verfahren ausgearbeitet worden, nach welchem die beiden Kohlenwasserstoffe vollständig von einander getrennt werden können, und dessen Beschreibung in kurzer Zeit veröffentlicht werden wird.

Mit den mir gütigst zur Verfügung gestellten reinen Kohlenwasserstoffen konnte ich dann die im Folgenden beschriebenen Versuche ausführen.

Zunächst wurde die Nitrirung von α-Methylnaphtalin genau in der Weise, wie Schneider gearbeitet hatte, von Neuem ausgeführt.

30 g α-Methylnaphtalin wurden in 45 g Eisessig gelöst und aus einem Tropftrichter 23 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 tropfenweise hinzugesetzt. Die Lösung färbt sich dabei dunkelbraun und erwärmt sich, so dass eine Kühlung erforderlich ist. Nach beendigtem Zusatz der Salpetersäure wird noch längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, und darauf das wieder abgekühlte Reactionsgemisch in Wasser gegossen. Es scheidet sich am Boden des Gefässes ein dunkelbraunes Oel ab, welches durch wiederholtes Waschen von der Säure befreit und zur weiteren Reinigung mit Wasserdampf übergetrieben wird. Hierbei ist es nöthig, den Kolben, in welchem die Destillation vorgenommen wird, auf 180°—200° zu erwärmen, da nur in diesem Falle das Nitroproduct leicht und vollständig übergeht. Das Destillat wird im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet und der Destillation im Vacuum unterworfen, da bei Atmosphärendruck eine vollständige Zersetzung eintritt. Schon bei der zweiten Destillation siedet es constant unter einem Druck von 27 mm bei 194°—195°.

Das Mononitro-α-methylnaphtalin ist ein hellgelbes Oel, das in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich ist, bei —21° dickflüssig wird, aber keine Spur von etwas Festem ausscheidet.

Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

0,2884 g Substanz gaben 19,2 ccm Stickstoff bei 23° und 759 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_6NO_2CH_3$	
N = 7,49 %	7,53 %.

Freilich konnte ich aus dem Vorlauf beim Abkühlen eine geringe Menge eines Körpers gewinnen, welcher, vom Oel durch Abpressen befreit, eine krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 69° darstellte.

Längere Zeit auf diese Temperatur erhitzt, sublimirt er in glänzend schillernden Blättchen, welche denselben

Schmelzpunkt haben. Die Menge derselben war aber so gering, dass sie nicht näher untersucht werden konnten.

Da aber der Schmelzpunkt des Nitro-β-Methylnaphtalins bei 81° liegt, muss dieses Nebenproduct für etwas anderes gehalten werden und liegt in dem Ergebniss der Nitrirung eine Bestätigung der Annahme, dass der Kohlenwasserstoff frei von β-Methylnaphtalin war.

I. Einwirkung des Chlors auf β-Methylnaphtalin bei gewöhnlicher Temperatur.

In der Erwartung, dass bei genügender Einwirkung von Chlor auf das β-Methylnaphtalin in der Kälte ein dem Naphtalintetrachlorid analoger Körper sich bilden könnte, wurde zunächst das Verfahren angewendet, dessen sich E. Fischer[1] zur Darstellung des Naphtalintetrachlorids bediente.

Der Kohlenwasserstoff wurde mit der theoretischen Menge fein zerriebenen Kaliumchlorats in einer Reibschale innig gemischt, darauf soviel Wasser hinzugesetzt, dass sich das Gemisch zu kleinen Kügelchen zusammenballen liess. Nachdem dieselben an der Luft getrocknet waren, wurden sie einzeln in concentrirte Salzsäure geworfen, und der Kolben, in welchem die Reaction vor sich geht, gekühlt, da eine Erwärmung eintritt.

Es scheidet sich am Boden eine gelbliche Masse von butterartiger Consistenz ab. Die überschüssige Salzsäure wurde abgegossen, das erhaltene Product mit Wasser gewaschen und auf ein Leinwandfilter gebracht.

Durch Absaugen und Abpressen erhält man ein gelblich braunes Oel und einen festen krystallinischen Körper, welcher, aus heissem Chloroform umkrystallisirt, kleine warzenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 146°—147° ergab.

Da nach diesem Verfahren die Ausbeute des festen Körpers sehr gering ist, dieselbe auch durch einen Ueber-

[1] Ber. 11. S. 735.

schuss von Kaliumchlorat nicht vermehrt wird, so wurden die beiden folgenden Verfahren versucht, um ein besseres Resultat zu erzielen.

Das Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung des Kohlenwasserstoffs hatte keinen Erfolg; es konnte, nachdem der Chlorstrom etwa 6 Stunden hindurchgegangen war, nicht einmal eine Gewichtszunahme constatirt werden. Günstiger gestaltete sich das Resultat, als das Chlorgas direct auf den Kohlenwasserstoff einwirkte.

Die Reaction verläuft folgendermassen: Getrocknetes Chlorgas wurde vermittelst einer Glasröhre in den Kohlenwasserstoff geleitet. Sobald das Gas mit dem letzteren zusammenkommt, schmilzt derselbe. Nach einiger Zeit tritt eine schwache Erwärmung ein, welche die Kühlung des Gefässes nothwendig macht. Das dünnflüssige Oel wird allmälig zäher und zäher, so dass endlich die Einleitungsröhre in der Masse feststeht. Das Einleiten währte bei 30 bis 40 g Kohlenwasserstoff gegen 20 Stunden. Am Schluss hat sich das Gewicht des angewendeten Kohlenwasserstoffs verdoppelt.

Während des ganzen Processes entweicht neben unverändertem Chlor Salzsäuregas, das sich durch Bildung von weissen Dämpfen bemerkbar macht, aber auch in folgender Weise nachgewiesen wurde. Die aus dem Kohlenwasserstoff austretenden Gase lässt man mehrere Minuten über eine möglichst grosse, aber dünne Schicht Wasser streichen. Neben wenig Chlor wird hauptsächlich Salzsäuregas absorbirt. Durchgeleitete Kohlensäure entfernt das Chlor; in dem Wasser kann man alsdann beträchtliche Mengen Salzsäure nachweisen.

Bei diesem Process gewinnt man den festen Körper in grösserer Menge, als nach dem ersten Verfahren mit Kaliumchlorat und Salzsäure. Jedoch verursacht die Trennung durch Abpressen grosse Schwierigkeiten und bedeutende Verluste. Nach vielen Versuchen wurde folgendes Verfahren am zweckmässigsten gefunden. Man

wäscht das erhaltene Product mit Wasser, um das überschüssige Chlor und das zurückgebliebene Salzsäuregas zu entfernen; trocknet im Exsiccator, bringt dann die Masse in einen Kolben, übergiesst dieselbe mit Ligroin und schüttelt tüchtig um.

Es bleibt ein weisses Pulver ungelöst zurück. Dasselbe wird auf ein Filter gebracht, mit Ligroin ausgewaschen, getrocknet und in siedendem Aether gelöst. Beim langsamen Verdunsten des Aethers — am besten lässt man dasselbe in einem lose verschlossenen Kolben vor sich gehen — scheiden sich prächtige, bis zu 1 cm grosse Krystalle ab, welche einen Schmelzpunkt von 148° haben und mit den aus Chloroform erhaltenen Krystallen übereinstimmen.

Diese Krystalle zeigen elektrisches Verhalten in auffallender Weise, wenn man sie zerreibt; sie werden mit grosser Heftigkeit aus dem Achatmörser geschleudert.

Dennoch ist es nöthig, die zur Analyse zu benutzende Menge ganz fein zu zerreiben; bei Anwendung ganzer Krystalle erhält man stets zu wenig Chlor. Die für die Zusammensetzung beweisenden Zahlen sind folgende:

I. 0,1578 g Substanz gaben 0,3536 Ag Cl
II. 0,2322 g „ „ 0,5226 Ag Cl
III. 0,2308 g „ „ 0,3492 CO_2 und 0,0637 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{11} H_9 Cl_5$	I	II	III
$C_{11} = 41,44$	—	—	41,26
$H_9 = 2,83$	—	—	3,06
$Cl_5 = 55,73$	55,44	55,68	—
100,00			

Die Krystalle sind unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Aether und Eisessig. Bei längerem Erhitzen auf eine ihrem Schmelzpunkt nahe Temperatur sublimiren sie in langen, breiten Nadeln.

bei längerem Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren zersetzen sie sich allmälig.

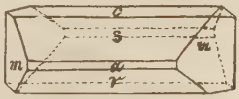
Herr Dr. Fock hatte die Güte, die Krystallformen einer näheren Untersuchung zu unterziehen, deren Ergebniss hier folgt.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}3696 : 1 : 1{,}4852 \quad \beta = 81^0\ 47'.$$

Beobachtete Formen: $c = (001)\,0P$, $a = (100)\,\infty P\,\infty$, $m = (110)\,\infty P$, $s = (101) - P\,\infty$, $r = (\bar{1}01) + P\,\infty$ und $o = (112) + {}^1/_2\,P$.

Farblose, glänzende Krystalle von 3—5 mm Grösse. Meistens sind die Individuen ein wenig nach der Symmetrieaxe verlängert und nehmen dann, je nachdem die Querflächen r und s von gleicher Grösse sind oder s vorherrschend erscheint, einen prismatischen bezw. tafelförmigen Habitus an. Bisweilen herrschen auch die Prismaflächen m vor und dann erscheinen die Krystalle kurzprismatisch hauptsächlich nach der Verticalaxe. Die Mehrzahl der Individuen aber zeigt das Aussehen der nachstehenden Figur



Das Orthopinakoid a und die Basis c sind in der Regel nur von geringer Ausdehnung und fehlen nicht selten auch ganz. Die Hauptpyramide o wurde nur an einem einzigen Krystall in untergeordneter Ausdehnung beobachtet.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$= 72^0\ 50'$	—
$a : c = (100) : (001)$	$= 81^0\ 47'$	—
$s : c = (101) : (001)$	$= 42^0\ 54'$	—
$m : c = (110) : (001)$	$= 85^0\ 17'$	$85^0\ 8'$
$c : r = (001) : (\bar{1}01)$	$= 51^0\ 50'$	$51^0\ 47'$
$m : s = (110) : (101)$	$= 62^0\ 32'$	$62^0\ 29'$
$m : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	$= 65^0\ 42'$	$65^0\ 51'$
$o : o = (\bar{1}12) : (\bar{1}\bar{1}2)$	—	$69^0\ 6'$

	Beobachtet:	Berechnet:
$o : c = (\bar{1}12) : (001) =$	$44^0\ 46'$	$44^0\ 37'$
$o : r = (\bar{1}12) : (101) =$	$40^0\ 1'$	$40^0\ 1'$
$o : a = (112) : (100) =$	—	$72^0\ 3'$
$o : s = (\bar{1}12) : (101) =$	—	$76^0\ 8'$

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis c, deutlich nach dem Prisma m. Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene. Durch die Basis c gesehen tritt eine Axe scheinbar um circa 55^0 geneigt gegen die Normale zu dieser Fläche im spitzen Winkel β aus.

Was die Constitution betrifft, so ist dieser Körper das

Chlor-β-Methylnaphtalintetrachlorid,

$C_{10} H_6 Cl CH_3 Cl_4$,

was sich aus dem folgenden Versuch ergiebt.

Wenn von den fünf Chloratomen sich vier addirt haben, eins aber substituirt hat, so muss es beim Behandeln mit alkoholischem Kali einen Körper mit drei substituirten Chloratomen, ein Trichlor-β-Methylnaphtalin geben, gemäss folgender Gleichung:

$$C_{10} H_6 Cl CH_3 Cl_4 + 2 K O H = 2 K Cl + 2 H_2 O + C_{10} H_4 Cl_3 CH_3.$$

Die Abspaltung der Salzsäure durch alkoholisches Kali geschah in folgender Weise: Die gepulverten Krystalle wurden in einem Kolben mit Rückflusskühler mit Alkohol übergossen, feste Stückchen Kali im Ueberschuss hinzugesetzt und auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt. Es scheidet sich dabei Chlorkalium aus; zugleich färbt sich die Lösung dunkelbraun. Dieselbe wurde in einen Kolben mit Wasser gegossen und der Alkohol durch einen Dampfstrom verjagt, wobei sich zeigte, dass der entstandene Körper mit Wasserdampf etwas flüchtig ist. In dem Kolben bleibt eine feste, dunkelgelb gefärbte Masse zurück. Dieselbe wurde abfiltrirt, mehrere Male in siedendem Alkohol mit Thierkohle gekocht und durch einen Heisswassertrichter filtrirt. Es scheiden sich beim Erkalten sofort kleine, weisse Nadeln

ab, die oftmals umkrystallisirt, einen unveränderten Schmelzpunkt von 182° zeigten.

Die Analyse bestätigte, dass dieser Körper ein Trichlor-β-Methylnaphtalin, $C_{10} H_4 Cl_3 CH_3$, ist.

I. 0,2131 g Substanz gaben 0,3608 Ag Cl

II. 0,2391 g „ „ 0,4672 CO_2 und 0,0673 H_2O.

Berechnet für $C_{11} H_7 Cl_3$:	Gefunden: I	II
$C_{11} = 53{,}77$	—	53,29
$H_7 = 2{,}85$	—	3,12
$Cl_3 = 43{,}38$	42,95	—
100,00		

Das Trichlor-β-Methylnaphtalin ist in Aether, Chloroform, Eisessig und heissem Alkohol leicht löslich, weniger in kaltem Alkohol.

Man erhält es auch, wenn man das in Aether gelöste Chlor-β-Methylnaphtalintetrachlorid in eine alkoholische Kalilösung giesst. Es findet eine augenblickliche Abspaltung von Chlorkalium statt. Das Product wird in Wasser gegossen, der Alkohol und Aether verjagt; es hinterbleibt dann eine feste, gelblich gefärbte Masse als Rückstand, die, wie oben behandelt, dieselben Nadeln des Trichlor-β-Methylnaphtalins giebt.

Beim Naphtalin addiren sich erst die Chloratome an den einen Ring desselben, dann substituirt das Chlor den Wasserstoff an demselben Ring. Bis jetzt ist es nicht gelungen, durch directe Einwirkung von Chlor dasselbe an beide Ringe zu bringen.

Daher konnte man wohl auch beim Methylnaphtalin annehmen, dass die fünf Chloratome sich nur an einem Ring befinden.

Konnte man ein Oxydationsproduct aus dem Chlor-β-Methylnaphtalintetrachlorid erhalten, so musste dasselbe eine Bestätigung dieser Annahme geben.

Die gewöhnlichen Oxydationsmittel, welche ich auf

das Chlor-β-Methylnaphtalintetrachlorid einwirken liess, wie Salpetersäure, Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Kaliumpermanganat, griffen es nur sehr schwierig an. Concentrirte Salpetersäure bildete Nitroproducte.

Kocht man aber die gepulverte Substanz 3—4 Tage ununterbrochen mit verdünnter Salpetersäure, so verwandelt sie sich allmälig in ein Oel, welches schliesslich vollständig in Lösung geht. Beim Abdampfen erhält man einen Körper, der sehr leicht in Wasser löslich ist, stark sauer reagirt und nach dem Umkrystallisiren aus wenig Wasser bei 206° schmilzt. Längere Zeit auf 140°—160° erhitzt, sublimirt er in glänzenden, farblosen Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 128° haben und sich als chlorfrei erwiesen.

Dieser Körper stimmt mit dem Phtalsäureanhydrid überein.

Aus der Bildung von Phtalsäure aus Chlor-β-Methylnaphtalintetrachlorid ersieht man, dass die Chloratome sich nur an einem Ring befinden, und zwar an demjenigen, an welchem die Methylgruppe steht.

Aeusserst leicht wird das Chlor-β-Methylnaphthalintetrachlorid oxydirt, wenn man es in Lösung bringt, wozu am besten Eisessig benutzt wird. Setzt man zu einer solchen erwärmten Lösung Kaliumpermanganat, in Eisessig oder in Wasser gelöst, allmälig hinzu, so zeigen sich sofort die Oxydationserscheinungen in der Entfärbung und Ausscheidung von Manganoxydhydrat.

Da diese Oxydation indess bis zur vollständigen Zerstörung zu gehen scheint, so wurde nur soviel Kaliumpermanganat verwandt, als zur Oxydation der Methylgruppe erforderlich war.

Nach beendigter Reaction filtrirt man vom Braunstein ab. War das Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung angewendet worden, so scheiden sich nach etwa zwölfstündigem Stehen blattartige Nadeln ab; bei Anwendung einer Lösung des Kaliumpermanganats in Eisessig ist

zuvor ein Zusatz von Wasser bis zur Trübung und ebenfalls längeres Stehenlassen erforderlich.

Trotzdem die so erhaltenen Nadeln mehrere Male aus Essigsäure umkrystallisirt wurden und dieselben auch einen bestimmten Schmelzpunkt von 70° zeigten, konnten doch keine stimmenden Analysen erhalten werden. Dieselben lassen vielleicht eine Trichlornaphtoësäure vermuthen. Bei Anwendung von 10 g in jedem Falle war die Ausbeute äusserst gering.

Je nach den verschiedenen Darstellungen waren die Ergebnisse der Analysen folgende:

I, 0,1975 g Substanz gaben 0,3131 Ag Cl
II. 0,2550 g „ „ 0,4657 CO_2 und 0,0869 H_2O
III. 0,2735 g „ „ 0,4822 CO_2 und 0,0982 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_4Cl_3CO\,OH$:		Gefunden: I	II	III
C_{11}	= 47,91	—	49,80	48,08
H_5	= 1,81	—	3,78	3,82
O_2	= 11,62	—	—	—
Cl_3	= 38,66	39,22	—	—
	100,00			

Der Körper löst sich, selbst beim Kochen in Kalilauge, sehr schwer, auf Zusatz von Säuren scheidet er sich aus solch einer Lösung in dunklen Flocken ab.

Das sowohl durch Abpressen von dem Chlor-β-Methylnaphtalintetrachlorid als auch durch Verdunsten der Ligroinlösung gewonnene Oel hat eine dunkelbraune Farbe und zeigt bei wiederholten Darstellungen einen verschiedenen, aber hohen Chlorgehalt, z. B. 48,67 %. Beim Erhitzen spaltet es Salzsäuregas ab.

Um aus diesem Gemisch von verschiedenen Chlorproducten, wenn möglich, einheitliche Körper zu gewinnen, behandelte ich es mit alkoholischem Kali. Das Oel wurde in einen Kolben gebracht, mit Alkohol übergossen

und kleine Stückchen festen Kalis hinzugefügt. Beim Umschütteln scheidet sich schon Chlorkalium ab, und es tritt dabei eine solch heftige Erwärmung ein, dass der Alkohol ins Sieden geräth. Um alles Oel in Reaction zu bringen, wurde der Kolben mit Rückflusskühler noch längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das Product wird nach dem Erkalten in Wasser gegossen, das gebildete Chlorkalium und das überschüssige Kali löst sich auf. Man verjagt den Alkohol und filtrirt das Ausgeschiedene, welches eine zähflüssige Masse darstellt, ab. Wird dieselbe in Alkohol gelöst, so sammelt sich beim Erkalten am Boden ein dünnflüssiges Oel an, während darüber sich kleine, unreine Krystalle absetzen. Dieselben werden von dem Oel durch Absaugen und Abpressen möglichst getrennt und durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Kochen mit Thierkohle gereinigt. Der Körper scheidet sich in Nadeln ab, welche noch immer etwas gelblich gefärbt sind. Sie verfilzen sich sehr fest in einander, sind wachsartig biegsam und schmelzen unscharf von 140° — 146°. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen am besten mit der Formel des Tetrachlor-β-Methylnaphtalins.

I. 0,2358 g Substanz gaben 0,4184 CO_2 und 0,0595 H_2O.

II. 0,2244 g „ „ 0,4399 Ag Cl.

Berechnet für $C_{10}H_3Cl_4CH_3$:	Gefunden: I	II
$C_{11} = 47{,}16$	84,38	—
$H_6 = 2{,}14$	2,80	—
$Cl_4 = 50{,}70$	—	48,51
100,00		

Die Löslichkeitsverhältnisse sind wie beim Trichlor-β-Methylnaphtalin.

Die Abspaltung kann auch ebenso vorgenommen werden, wie beim Chlor-β-Methylnaphtalintetrachlorid, indem man das Oel in Aether löst und alkoholisches Kali hinzufügt.

Auch die Trennung des festen Tetrachlor-β-Methylnaphtalins vom Oel kann in anderer Weise geschehen, nämlich durch Destillation im Vacuum. Unter 20 mm Druck geht bis 220° ein Oel über; die folgende Fraction, bis 237°, erstarrt in der Vorlage. In Alkohol gelöst, krystallisirt es in Nadeln, die mit den oben beschriebenen übereinstimmen. Obgleich sie in diesem Falle farblos waren, konnte doch kein anderes Resultat in der Analyse erhalten werden.

Das Oel, welches sowohl durch Verdunsten des Alkohols als auch durch Destillation gewonnen wurde, enthält noch immer einen beträchtlichen Theil des Tetrachlor-β-Methylnaphtalins gelöst und scheidet dasselbe bei längerem Stehenlassen in einer Kältemischung ab; das Oel kann durch Abgiessen davon getrennt werden. Es wurde mehrere Male im luftverdünnten Raum destillirt, da es bei gewöhnlichem Druck eine Zersetzung erleidet, und siedete bei einem Druck von 70 mm bei 210°—240°, darauf unter 20 mm Druck bei 186°—210°.

Da bei der letzten Destillation der Siedepunkt bei 189° längere Zeit constant war, so wurde dieser Theil für sich aufgefangen. Derselbe stellte ein hellgelbes Oel dar, welches sich bei langem Stehen allmälig dunkler färbt. Die Analyse zeigte, dass es ein

Dichlor-β-Methylnaphtalin,

$C_{10} H_5 Cl_2 CH_3$,

ist.

I. 0,2678 g Substanz gaben 0,3572 Ag Cl.
II. 0,2460 g „ „ 0,5618 CO_2 und 0,0893 H_2O.

Berechnet für $C_{11} H_8 Cl_2$:	Gefunden: I	II
$C_{11} = 62{,}57$	—	62,28
$H_5 = 3{,}78$	—	4,03
$Cl_2 = 33{,}65$	32,98	—
100,00		

Das Dichlor-β-Methylnaphtalin verhält sich Lösungsmitteln gegenüber wie der vorangehende Körper.

Aus den erhaltenen Verbindungen kann man schliessen, welche Additionsproducte sich wohl beim Einleiten von Chlor in β-Methylnaphtalin gebildet haben können.

Durch Abspaltung mit alkoholischem Kali erhält man

$C_{10}H_4Cl_3CH_3$ aus 1) $C_{10}H_6ClCH_3Cl_4$

Man kann durch Abspaltung mit alkoholischem Kali erhalten:

$C_{10}H_5Cl_2CH_3$ aus { 2) $C_{10}H_7CH_3Cl_4$; 3) $C_{10}H_6ClCH_3Cl_2$

und $C_{10}H_3Cl_4CH_3$ aus { 4) $C_{10}H_5Cl_2CH_3Cl_4$; 5) $C_{10}H_4Cl_3CH_3Cl_2$.

Von den rechts stehenden Körpern habe ich gezeigt, dass sich der erste, $C_{10}H_6ClCH_3Cl_4$, gebildet hat. Von den anderen kann man vielleicht annehmen, dass hauptsächlich 3 und 5, also $C_{10}H_6ClCH_3Cl_2$ und $C_{10}H_4Cl_3CH_3Cl_2$ entstanden sind, da während des ganzen Einleitungsprocesses Salzsäuregas in erheblichen Mengen entweicht.

II. Einwirkung von Chlor auf α-Methylnaphtalin bei gewöhnlicher Temperatur.

Der Process des Einleitens von Chlor in α-Methylnaphtalin verläuft dem beim β-Methylnaphtalin geschilderten ganz analog. Das Oel färbt sich dunkelbraun und wird ebenfalls allmälig ganz dickflüssig. Auch hier entweicht Salzsäuregas. Am Ende des Processes hat sich das Gewicht des Kohlenwasserstoffs verdoppelt. Ein fester Körper ist indess nicht entstanden. Das sehr zähflüssige Oel zersetzt sich schon beim Erwärmen unter Abspaltung von Salzsäuregas. Um aus ihm ebenfalls charakterisirte Körper zu bekommen, wurde es mit alkoholischem Kali behandelt. Auch hier ist der Vorgang derselbe, wie bei der oben beschriebenen Behandlung des Oels, welches aus dem festen Kohlenwasserstoff gewonnen war. Das Gemisch spaltet Chlorkalium ab und erhitzt sich sehr stark. Nach-

dem es längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt war, wurde es nach dem Erkalten in Wasser gegossen und der Alkohol verjagt. Es hinterbleibt ein dickflüssiges, braunschwarzes Oel. Dasselbe wurde in Alkohol gelöst, längere Zeit mit Thierkohle gekocht und dann filtrirt. Beim Erkalten sammelt sich am Boden des Gefässes ein Oel an, während in demselben und an den Wänden sich kleine, unreine dunkle Nadeln absetzen. Dieselben wurden von dem Oel durch Absaugen getrennt. Das Oel selbst scheidet nach dem Verdunsten des Alkohols bei längerem Stehen noch eine kleine Menge des festen Körpers ab, die ebenfalls durch Absaugen und Abpressen gewonnen werden kann.

Die Nadeln wurden häufig in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht. Sie zeigten einen Schmelzpunkt von 145° — 146° und waren gelblich gefärbt. Sie verfilzen sich leicht mit einander und sind in allen Lösungsmitteln, ausser Wasser, löslich. Die Analyse zeigte, dass es ein

Trichlor-α-Methylnaphtalin,

$C_{10} H_4 Cl_3 CH_3$,

ist.

I. 0,2467 g Substanz gaben 0,4290 Ag Cl.
II. 0,2230 g „ „ 0,3906 Ag Cl.
III. 0,2161 g „ „ 0,4234 CO_2 und 0,0542 H_2O.

Berechnet für $C_{10} H_4 Cl_3 CH_3$:	Gefunden: I	II	III
$C_{11} = 53{,}77$	—	—	53,43
$H_7 = 2{,}85$	—	—	2,78
$Cl_3 = 43{,}38$	43,02	43,34	—
100,00			

Das neben dem Trichlor-α-Methylnaphtalin gewonnene Oel wurde im luftverdünnten Raum destillirt. Bei 30 mm Druck geht innerhalb 100° — 220° eine geringe Menge eines Oels von unangenehmem Geruch ohne irgend welchen

festen Siedepunkt über, während der Rückstand im Kolben sich vollständig zersetzt. Aus dem Destillat konnte kein einheitlicher Körper gewonnen werden.

III. Einwirkung von Chlor auf siedendes β-Methylnaphtalin.

Von Schulze ist bereits das β-Naphtylmethylchlorid, $C_{10}H_7CH_2Cl$, durch Einleiten von Chlor in siedendes β-Methylnaphtalin erhalten worden. Ich versuchte, die beiden höher chlorirten Verbindungen darzustellen. Dabei wandte ich das von Schulze zur Chlorirung gebrauchte Verfahren an, nur mit dem Unterschiede, dass der Chlorstrom längere Zeit durch den siedenden Kohlenwasserstoff ging. Das erhaltene Product war ganz schwarz gefärbt, erstarrte beim Erkalten und schmolz, auf dem Wasserbade erwärmt, zu einem dickflüssigen Theer zusammen. Bei der Destillation im luftverdünnten Raum (25 mm Druck) ging zuerst von 136° an unveränderter Kohlenwasserstoff über; die Fraction von 160°—180° erstarrte zum grössten Theil in der Vorlage; oberhalb dieser Temperatur trat eine vollständige Zersetzung des Rückstandes ein. Das zum grössten Theil erstarrte Product wurde ausgepresst, der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Die dabei erhaltenen, weissen Blättchen zeigten einen Schmelzpunkt von 47° und stellten das schon von Schulze erhaltene Naphtylmethylchlorid dar. Es scheint daher unmöglich, die höher chlorirten Verbindungen nach diesem Verfahren zu gewinnen.

IV. Einwirkung von Chlor auf siedendes α-Methylnaphtalin unter gewöhnlichem und vermindertem Druck.

α-Methylnaphtalin wurde in einem Kolben auf einem Oelbad bis auf 250° erhitzt und ein getrockneter Chlorstrom in dasselbe eingeleitet vermittelst einer Glasröhre, welche nur wenig in das Oel eintauchte. Die sich bildenden Dämpfe des Kohlenwasserstoffs wurden durch

einen Kühler verdichtet. Es empfiehlt sich, oben auf dem Kühler ein Chlorcalciumrohr oder eine nach abwärts gebogene Glasröhre anzubringen, da die entweichende Salzsäure begierig Wasser anzieht und dasselbe durch den Kühler in den Kolben fliesst. Der Chlorstrom ging etwa zwei Stunden hindurch; das Oel hatte sich geschwärzt und war etwas dickflüssig geworden. Die Gewichtszunahme entsprach etwas weniger als einem Atom Chlor. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck tritt eine Zersetzung ein; auch macht sich sowohl hier als auch bei der Destillation im Vacuum ein heftiges Stossen bemerkbar. Es wurde deshalb hier wie auch in allen folgenden Fällen die Destillation im Vacuum unter Luftzutritt durch eine Capillare ausgeführt; die Erhitzung geschieht dabei zweckmässig mitttelst eines Luftbades.

Bei 20 mm Druck ging von 140—200° ein hellgelbes Oel über, dessen letzte Theile etwas dunkler gefärbt waren; am Schluss machte sich eine Zersetzung bemerkbar. Im Destillationskolben blieb eine schwarze, kohlige Masse zurück. Das genannte Destillat wurde nun der fractionirten Destillation unterworfen, und zwar wurde dazu der Apparat von Thorne[1] benutzt.

Druck 25 mm I. Fraction 140°—165°
II. „ 165°—172°
III. „ 172°—182°
IV. „ 182°—192°
V. „ 192°—200°

Die letzte Fraction siedet auch hier unter theilweiser Zersetzung und ist dunkler gefärbt als die übrigen. Fraction I—IV sind schwach gelbgefärbte Oele. II—V zeigten folgenden Chlorgehalt:

II. enthielt 21,60% Chlor
III. „ 26,08% „
IV. „ 29,31% „
V. „ 32,08%

[1] Ber. 16. S. 1327.

Da auch hier vor 200° schon eine Zersetzung eintritt, so scheint es nicht möglich zu sein, dass man das Naphtylmethylenchlorid, $C_{10}H_7CHCl_2$, welchem 33,65 % Chlor entsprechen, durch Destillation erhalten kann.

Das Naphtylmethylchlorid verlangt 20,11 % Chlor.

Die erste und zweite Fraction wurden deshalb nochmals fractionirt.

25—20 mm Druck I. Fraction 143°—161°
II. „ 161°—165°
III. „ 165°—173°
IV. „ 173°—Schluss.

I—III. sind schwach gelb gefärbte Oele.
II. zeigte 17,48 % Chlorgehalt.
III. „ 22,77 % „

Aus diesen und den vorangehenden Analysen kann man folgern, dass der Siedepunkt des Naphtylmethylchlorids ungefähr bei 165°—168° unter einem Druck von 20 mm liegen wird.

Daher wurde die Chlorirung des siedenden Kohlenwasserstoffs nochmals vorgenommen und das bei 30 mm Druck von 140°—190° erhaltene Destillat der fractionirten Destillation unterworfen. Bei 30—25 mm Druck wurden folgende Fractionen abgetheilt:

I. Fraction 140°—150°
II. „ 150°—172°
III. „ 172°—196°

von denen II wiederum fractionirt wurde.

Druck 25 mm I. Fraction 150°—164°
II. „ 164°—167°
III. „ 167°—169°
IV. „ 169°—172°

Fraction III stellte sich als das gesuchte Naphtylmethylchlorid dar.

Das α-Naphtylmethylchlorid ist ein hellgelbes Oel, welches in allen Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser, löslich ist. Unter einem Druck von 25 mm siedet

es bei 167°—169°; beim Sieden unter gewöhnlichem Druck findet eine Abspaltung von Salzsäuregas statt.

I. 0,2198 g Substanz gaben 0,1874 g Ag Cl.
II. 0,2024 g „ „ 0,5531 CO_2 und 0,0965 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_7CH_2Cl$:	Gefunden: I	II
$C_{11} = 74{,}79$	—	74,53
$H_7 = 5{,}10$	—	5,29
$Cl = 20{,}11$	20,09	—
100,00		

Da gegen Ende der ersten Destillation sich immer ein bedeutender Theil zersetzt, und da man vermuthen konnte, dass bei gewöhnlichem Druck und der hohen Siedetemperatur des Kohlenwasserstoffs das Chlor zerstörend auf denselben einwirke und die dadurch entstehenden Producte die Zersetzung vielleicht fördern könnten, so wurde die Chlorirung unter vermindertem Druck versucht.

Ein Kolben, in welchem sich der Kohlenwasserstoff befand, wurde mit einem unten zu einer Capillare ausgezogenen Einleitungsrohr und einem Kühler versehen. Auf dem Kühler wurde vermittelst eines Gummistopfens eine Glasröhre befestigt, welche zu einer Saugflasche mit Natronlauge führte. Das Einleitungsrohr war mit einem Glascylinder verbunden, in welchem sich die zur Einführung eines Atoms nöthige Menge von Chlor befand. Dasselbe wurde durch concentrirte Schwefelsäure in das Einleitungsrohr gedrückt. Durch Saugen sank der Druck auf 30 mm; der Kohlenwasserstoff siedete bei 134°. Nach acht Stunden war sämmtliches Chlor aus dem Cylinder entfernt. Der Kolben zeigte etwas weniger als die Hälfte der berechneten Gewichtszunahme. Allerdings war ein Theil des Kohlenwasserstoffs durch das Saugen bis nach der Saugflasche gerissen worden.

Bei der fractionirten Destillation (30 mm Druck) zeigten sich jedoch dieselben Erscheinungen wie vorher;

auch hier wurde der Rückstand zersetzt. Durch mehrmaliges Fractioniren erhält man das α-Naphtylmethylchlorid bei demselben Siedepunkt, jedoch ist die Ausbeute noch geringer als bei dem vorigen Verfahren.

V. Einwirkung von Chlor resp. Brom auf α- und β-Methylnaphtalin im Sonnenlicht.

Der Versuch, ein Halogen in den Kohlenwasserstoff bei directer Einwirkung des Sonnenlichts einzuführen, wurde zuerst mit α-Methylnaphtalin und Brom gemacht. Zu 30 g Kohlenwasserstoff wurden 46,7 g Brom langsam im Sonnenlicht hinzutropfen gelassen. Bei jedem Tropfen entweicht ein heftiger Strom von Bromwasserstoffgas; allmälig färbt sich der Kohlenwasserstoff unter Erwärmung dunkelbraun. Nach beendigter Reaction wurde Kohlensäure hindurchgeleitet, um Bromwasserstoff zu vertreiben. Durch Destillation bei 30 mm Druck wurde es in zwei Fractionen getheilt, I. bis 140°, II. von 140°—205°. Die Destillate waren grünlichgelbe Oele. Auch hier tritt gegen Ende eine Zersetzung ein, und es hinterbleibt ein kohliger Rückstand.

Das zweite Destillat wurde fractionirt.

Druck 30 mm	I. Fraction	145°—165°
	II. „	165°—175°
	III. „	175°—177°
	IV. „	177°—185°
	V. „	185°—200°.

III. und IV. war die Hauptmenge. III. zeigte 25,03% Brom. Einem Atom Brom entsprechen aber 36,02% Brom; in Folge dessen wurden III. und IV nochmals fractionirt.

Druck 30 mm	I. Fraction	175°—176°
	II. „	176°—178°
	III. „	178°—179°
	IV. „	179°—186°

Bei der dritten Fraction stimmt die Analyse für ein Atom Brom.

Der Köper spaltet mit alkoholischem Silbernitrat, selbst bei längerem Kochen, kein Bromsilber ab. Das Brom geht also bei diesem Process, im Gegensatz zum Toluol, in den Kern.

Das Brom-α-Methylnaphtalin ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel, welches unter einem Druck von 30 mm bei 178°—179° siedet und identisch ist mit dem von Schulze bereits dargestellten.

I. 0,2755 g Substanz gaben 0,2334 Ag Br.
II. 0,3479 g „ „ 0,7570 CO_2 und 0,1418 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_6BrCH_3$:	Gefunden: I	II
$C_{10} = 59{,}73$	—	59,34
$H_9 = 4{,}07$	—	4,52
$Br = 36{,}20$	35,77	—
100,00		

Die Pikrinsäureverbindung schmolz bei 105°, wie Schulze angiebt.

Beim Einleiten von Chlor in β-Methylnaphtalin im Sonnenlicht schmilzt der Kohlenwasserstoff sofort, erwärmt sich stark und wird dunkel gefärbt. Während des ganzen Processes entweicht Salzsäuregas. Das Durchleiten dauerte so lange, bis die Gewichtszunahme einem Atom Chlor entsprach.

Das Chlorproduct wurde unter einem Druck von 30 mm überdestillirt und dann fractionirt.

30 mm Druck I. Fraction 149°—155°
II. „ 155°—175°
III. „ 175°—200°.

Hiervon wurde das Destillat II. fractionirt.

30 mm Druck I. Fraction 149°—157°
II. „ 157°—160°
III. „ 160°—164°
IV. „ 164°—174°
V. „ 174°—Schluss.

Die Destillate sind farblose Oele. II. zeigte 16,09 %, III. 19,38 % und IV. 20,63 % Chlor.

Der Verbindung $C_{10}H_6ClCH_3$ entsprechen 20,11 % Chlor. In Folge dessen wurde Fraction III. und IV. abermals fractionirt.

Druck 25 mm I. Fraction 155 °—159 °
II. „ 159 °—161 °
III. „ 161 °—170 °.

Fraction II ist ein Chlor-β-Methylnaphtalin. Es stellt ein farbloses Oel dar, welches unter einem Druck von 25 mm bei 159 °—161 ° siedet und in allen Lösungsmitteln löslich ist, nicht aber in Wasser. Mit alkoholischem Silbernitrat findet keine Abspaltung von Chlorsilber statt.

I. 0,1953 g Substanz gaben 0,1570 AgCl.
II. 0,2288 g „ „ 0,6243 CO_2 und 0,1110 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_6ClCH_3$:		Gefunden: I	II
C_{11}	= 74,79	—	74,41
H_9	= 5,10	—	5,39
Cl	= 20,11	19,90	—
	100,00		

Mischt man eine concentrirte alkolische Lösung des Chlor-β-Methylnaphtalins mit einer concentrirten alkoholischen Pikrinsäurelösung, so scheiden sich beim Erkalten feine gelbe Nadeln des Pikrats aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren einen Schmelzpunkt von 106 °—107 ° zeigen.

0,2279 g Substanz gaben bei 758 mm Druck und 17,5 ° C. 20,8 ccm Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_6ClCH_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$	
N = 10,36	10,54.

Beim Einleiten von Chlor in α-Methylnaphtalin im Sonnenlicht tritt ebenfalls neben der Entwickelung von Salzsäuregas eine Erwärmung und Dunkelfärbung ein.

Nachdem einmal überdestilirt war, wurde bei 20 mm Druck fractionirt.

I. Fraction 135°—155°
II. „ 155°—157°
III. „ 157°—162°
IV. „ 162°—180°.

Die Destillate waren hellgelbe Oele. Fraction III zeigte 17,79% Chlor.

Demzufolge wurde III und IV fractionirt.

30 mm Druck I. Fraction 158°—164°
II. „ 164°—167°
III. „ 167°—169°
IV. „ 169°—172°
V. „ 172°—Schluss.

Fraction III erwies sich als das gesuchte Chlor-α-Methylnaphtalin. Es verhält sich ebenso wie das Chlor-β-Methylnaphtalin.

I. 0,2459 g Substanz gaben 0,2035 Ag Cl.
II. 0,2039 g „ „ 0,5561 g CO_2 und 0,0954 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_6ClCH_3$:	Gefunden: I	II
$C_{11} = 74,79$	—	74,39
$H_9 = 5,10$	—	5,32
$Cl = 20,11$	20,41	—
100,00		

Auch das Chlor-α-Methylnaphtalin giebt mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt ein in orangegelben Nadeln krystallisirendes Pikrat vom Schmelzpunkt 101° bis 102°.

0,2580 g Substanz gaben bei 17° C. und 766 mm Druck 23 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{10}H_6ClCH_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$:	Gefunden:
$N = 10,36\%$	10,42%

Die Methylnaphtaline verhalten sich zum Naphtalin, wie das Toluol zum Benzol: sie sind einerseits aromatische, andrerseits aliphatische Verbindungen.

Da nun am Toluol beobachtet wurde, dass Wärme und Licht einen bestimmenden Einfluss darauf haben, ob das Chlor auf die aromatische oder die aliphatische Seite einwirkt, also in den Kern oder die Seitenkette eintritt, so ist es von allgemeinerer Bedeutung, das Ergebniss der entsprechenden Versuche mit Methylnaphtalin zum Vergleich zu bringen.

Beim Toluol liegt nur eine Verschiedenheit des Verhaltens vor: bei gewöhnlicher Temperatur und im gewöhnlichen Lichte wirkt Chlor substituirend auf den Kern, bei Siedehitze sowie im Sonnenlicht[1] auf die Seitenkette.

Die Homologen des Naphtalins zeigen eine viel grössere Verschiedenheit des Verhaltens, weil die aromatische Seite derselben Chlor zu addiren geneigt ist, was bei dem Benzol nur unter gewissen Bedingungen im Sonnenlicht und in der Siedehitze eintritt, beim Tholuol nur in einem einzigen Fall[2] bekannt ist.

In dieser Neigung, Chlor zu addiren, gleichen die Methylnaphtaline dem Naphtalin. Da aber daneben auch eine Substitution vor sich geht, tritt eine Aehnlichkeit mit dem Toluol zu Tage.

Man erhält daher bei dem Methylnaphtalin keine reinen Additionsproducte, was doch beim Naphtalin vorzugsweise der Fall ist.

Im Uebrigen verhalten sich die Methylnaphtaline gegen Chlor in der Siedehitze ebenso wie die Homologen des Benzols.

Dagegen wirkt das Sonnenlicht auf dieselben nicht in der Art ein, wie auf Toluol, denn das Chlor tritt

---

[1] J. Schramm, Ber. 18. S. 606.

[2] Ann. Chem. 142 S. 304.

unter dieser Bedingung nicht in die aliphatische Seite, sondern in den Kern.

Ehe sich daraus Bestimmtes ableiten lässt, müssen nähere Versuche auch mit den höheren Homologen gemacht werden.

Vorstehende Arbeit wurde im technologischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Wichelhaus, für das mir stets bewiesene wohlwollende Interesse an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.